# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-083595

(43)Date of publication of application: 28.03.2000

(51)Int.Cl.

A23J 3/16 A23L 1/304

(21)Application number: 10-259543

(71)Applicant: FUJI OIL CO LTD

(22)Date of filing:

14.09.1998 (7

(72)Inventor: SAMOTO MASAHIKO

YAMASE KEIKO KURE SHOJI OTANI YASUO SAWAMURA NORIO

## (54) PRODUCTION OF SOYBEAN PROTEIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process for soybean protein of which the mineral contents are regulated including divalent metal ions (Ca++, Mg++) and has improved solubility, gelformation properties and flavor and taste.

SOLUTION: The objective soybean protein is prepared by adding phosphoric acid or an organic acid (selected from among citric, tartaric, malic, succinic, maleic or fumaric acid) to soybean protein. Or the acid is admixed to the soybean protein, before the divalent metal ions (Ca++, Mg++) is brought into contact with the soybean protein, then the divalent metal ions are added, and they are neutralized, sterilized and spray-dried to produce the objective mineral content-adjusted soybean protein whose thermal coagulation and insolubilization due to the reaction with the divalent metal ions is effectively inhibited.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3409706

[Date of registration]

20,03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## (19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000—83595

(P2000-83595A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号 502 FΙ

テーマコード(<del>参考</del>)

A 2 3 J 3/16 A 2 3 L 1/304 A 2 3 J 3/16

502

4B018

A 2 3 L 1/304

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 5 頁)

(21)出顧番号

(22)出願日

特願平10-259543

平成10年9月14日(1998.9.14)

(71)出願人 000236768

不二製油株式会社

卡姆森士姆

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5

号

(72)発明者 佐本 将彦

大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油株

式会社阪南事業所内

(72)発明者 山瀬 慶子

大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油株

式会社阪南事業所内

(72)発明者 久禮 昭二

大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油株

式会社阪南事業所内

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 大豆蛋白の製造法

### (57)【要約】

【課題】溶解性、ゲル形成性、乳化性、風味の改善された2価金属(Ca, Mg) イオンを含んだミネラル調整大豆蛋白の製造法を提供すること。

【解決手段】燐酸若しくは有機酸(クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸)又はそれらの塩の1種又は2種以上を、大豆蛋白に加えて製造する、或いはその添加方法が、2価金属(Ca, Mg)イオンと接触させる前の大豆蛋白に酸性下の状態で加えて混和し、その後2価金属(Ca, Mg)イオンを加えてから中和し、加熱殺菌、噴霧乾燥することによって、2価金属(Ca, Mg)イオンとの反応による加熱凝集不溶化が効果的に抑制されたミネラル調整大豆蛋白を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】大豆蛋白スラリーあるいは溶液に、燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩と2価金属のカルシウムまたはマグネシウム(Ca、Mg)イオンを添加・混和することを特徴とする大豆蛋白の製造法。

【請求項2】燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩の中の 1種または2種以上の合計添加量が2価金属(Ca, M g)イオン添加重量の1倍以上の重量である請求項1記 載の製造法。

【請求項3】有機酸の種類がクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、マレイン酸、またはフマル酸である請求項1~2記載の製造法。

【請求項4】燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩を大豆蛋白の溶液あるいはスラリーに添加する時のpHが、6以下である請求項1~3記載の製造法。

【請求項5】燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩を、大豆蛋白スラリーあるいは溶液に添加と同時又はその後、2価金属(Ca, Mg)イオンの塩類あるいは水酸化物を添加する請求項1~4記載の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、2価金属(Ca, Mg)イオンと大豆蛋白の加熱凝集反応を抑制することによる製造上のトラブルを回避し、金属イオンの添加量が増加され、さらにその加熱凝集を防止することによって、大豆蛋白の溶解性、ゲル形成能、乳化力に優れ、風味が良く、食品素材としての機能性が高められたミネラル調製大豆蛋白の製造法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】2価金属塩(Ca塩、Mg塩)と大豆蛋白の反応は、豆腐でいう「にがり」と豆乳蛋白質の凝集反応で良く知られている。また、この反応を利用して分離大豆蛋白の水への馴染みの改良や風味の良化を行っている例がある。またこのようなミネラルを含む大豆蛋白(以下ミネラル調整大豆蛋白という)は、現代人の不足しがちなミネラルの補給に役立つといった面でも利点がある。

【0003】しかしながら、大豆蛋白と2個の金属イオンとの反応による凝集不溶化は、豆腐における反応でも知られる通り、加熱によって反応が進み、反応が進んだ後の豆腐は水に溶解する事ができない。ミネラル調整分離大豆蛋白も同様であり、2価金属(Ca, Mg)イオンと大豆蛋白は、殺菌加熱及び噴霧乾燥により2価金属(Ca, Mg)イオンとの反応が進み、豆腐以上に水に溶解しづらい凝集物が生じる場合がある。この場合、殺菌加熱後に凝集物が出来、流動性が損なわれるので、製造できない事態になったり、たとえ製造できたとしても、その乾燥製品は、水に馴染むことはあっても、溶解しない為に口にふくんだ場合、粉っぽい或いはザラツクといった感触がある。さらに、大豆蛋白を酵素分解、発

酵等で加工度を高める場合、2価金属(Ca, Mg)イオンが存在すると、中性付近では溶解し易い区分と溶解しにくい区分の2極分化が進み易く、殺菌加熱後噴霧乾燥処理すると、不溶化が起こり易い。また、全般的に溶解していないため、乳化能やゲル化能が発揮しにくい。こういった場合、食品素材としての機能性が発揮されない問題がある。これは、主に大豆蛋白と2価金属(Ca, Mg)イオンの間の反応性が劇的であり、製造中の両者の量比や水温、濃度等の環境変化で反応状態が変化し易く、コントロールしにくい為に起こると考えられる。

【0004】しかしながら、本発明者らは種々検討の結 果、大豆蛋白に燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩を添 加することで、加熱しても凝集ができにくく、2価金属 (Ca, Mg) イオンの添加量を蛋白質当たり3重量% にまで増加しても加熱殺菌された大豆蛋白の製造が可能 となることを見いだした。さらに燐酸若しくは有機酸又 はそれらの塩の添加状態を工夫することでさらに凝集抑 制作用が高まることを見いだした。即ち、酸性沈澱カー ドに燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩を加えて酸と蛋 白質とを馴染ませた後、2価金属(Ca, Mg)イオン の塩または水酸化物を加えることによって、蛋白質の加 熱に伴う凝集沈澱を抑えることができるとの知見を得 た。しかし、燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩を豆乳 に加え、酸性沈澱させたカードを原料にした場合、水洗 する等してこれらの酸がカードから殆ど除去されたもの を使用すると、蛋白質と2価金属(Ca, M)イオンと の凝集反応を抑制する効果が低くなり、目的の物が得ら れない。本発明方法に従えば、大豆蛋白と2価金属(C a, Mg) イオンとの反応を制御することができ、大豆 蛋白の本来持っている機能性を損なうことなく製造でき ることを見いだしてこの発明に到達した。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】この発明は、2価金属(Ca, Mg)イオンの添加量を増加しても、大豆蛋白の加熱凝集反応を抑制し、ミネラル調整大豆蛋白の製造を可能にすること、さらにこれを抑制することで、大豆蛋白の本来持っている溶解性、ゲル形成能、乳化力をも維持し、風味も良好でくせのない味を呈する2価金属(Ca, Mg)イオンを含むミネラル調製大豆蛋白が製造できることを課題とする。

## [0006]

【課題を解決するための手段】この発明は、大豆蛋白スラリーあるいは溶液に、燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩と2価金属のカルシウムまたはマグネシウム(Ca、Mg)イオンを添加・混和することを特徴とする大豆蛋白の製造法である。また、燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩の添加量が2価金属(Ca、Mg)イオン添加重量の1倍以上の重量であることを特徴とする大豆蛋白の製造法であり、有機酸の種類がクエン酸、酒石酸、

リンゴ酸、コハク酸、マレイン酸または、フマル酸であり、その添加方法は2価金属(Ca, Mg)イオンと接触させる前の大豆蛋白に、酸性状態、好ましくはpHが6以下の状態で、同時またはその後、2価金属(Ca, Mg)イオンの塩類あるいは水酸化物を加えてから中和し、加熱殺菌、噴霧乾燥するミネラル調整分離大豆蛋白の製造法である。

【0007】本発明は、分離大豆蛋白の製造に限らず、大豆から抽出され得る蛋白質と2価金属(Ca, Mg)イオンとの反応凝集を制御する目的で使用しても良い。【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる大豆蛋 白スラリーあるいは溶液とは、大豆または脱脂大豆に水 を加え磨砕したスラリー、このスラリーからホエーを除 いたスラリー、大豆または脱脂大豆を水抽出してオカラ を除いた抽出液、この抽出液を酸沈殿したカードスラリ 一、またはこれを中和した中和溶液をいう。有機酸には 酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、 マレイン酸またはフマル酸等多くの種類があるが、蛋白 質と2価金属(Ca, Mg)イオンとの凝集反応を抑制 する効果が低い酢酸または乳酸の様な有機酸も存在す る。これらの有機酸の中ではクエン酸が最も凝集反応を 抑制する効果が高い。燐酸若しくは有機酸又はそれらの 塩を加える際に効果的に凝集沈澱を防ぐためには、2価 金属(Ca, Mg)イオンと接触させる前の大豆蛋白 は、酸性状態、好ましくはpHが6以下の状態で加える のが良い。 pHが6を越えると、多くの量の燐酸若しく は有機酸又はそれらの塩が必要となる。また、燐酸若し くは有機酸又はそれらの塩を予め添加して蛋白質と馴染 ませる方が良い。添加量は添加される2価金属(Ca, Mg) イオン重量の1倍以上の重量でなければ効果が薄 く、好ましくは2倍以上の添加重量が必要である。

【0009】その後添加する2価金属(Ca, Mg)イオンは、塩類又は水酸化物の形態で添加できる。添加量は2価金属(Ca, Mg)イオンの量は蛋白質に対して0.2%から3%が望ましく、0.2%未満では、大豆蛋白の風味が良くならない。3%を越えると凝集し易く、燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩の添加量が更に多くなり、風味の面で異味が出てくる。

【0010】燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩と2価 金属(Ca, Mg)イオンとの添加順序は前者が後で後 者が先であると、凝集抑制効果を奏する為には多量の燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩を必要とする。

【0011】加熱や乾燥は凝集反応に係わる大きな要因である。例えば殺菌加熱 130℃, 1分といった条件下でも本ミネラル調整分離大豆蛋白は凝集しない。しかし、70℃以上で30分以上という長い時間の加熱を続けると凝集防止効果が弱まる場合があるので、10分以下の短時間加熱にとどめるのが好ましい。

【0012】また、酵素分解または発酵を施し、加工す

る場合でも、本ミネラル調整分離大豆蛋白は凝集防止効果が顕著に認められ、凝集し易い区分としにくい区分の2極分化は起こらず、不溶化が進みにくいことが認められる。

【0013】以上、本発明に基づいて製造されるミネラル調整大豆蛋白は、水に溶解させた場合、凝集物が非常に少なく、乳化能やゲル化能を併せ持ち、風味のマスキングも認められる。

【0014】この様な処理方法の大豆蛋白の固形物の濃度は1~30重量%程度となる範囲から選択でき、必要に応じて乳化剤などが含まれるものであってもよい。

#### [0015]

【実施例】以下、実施例により本発明の実施様態を具体 的に説明するが、本発明がこれらによってその技術範囲 が限定されるものではない。

#### 【0016】実施例1

不二製油(株)製の低変性脱脂大豆10kgに15倍の水を加え、1NのNaOHでpH7.5に調整し、室温で3時間攪拌抽出を行ったのち、遠心分離によりおから成分を除去して脱脂豆乳を得た。これに1NのHC1を加え、pHを4.5に調整し、蛋白質成分を沈澱させ、遠心分離して沈澱物を採取し、分離大豆蛋白カード(以下「カード」という。)を得た。このカードの固形分は約30重量%であった。

【0017】 固形分10重量%の濃度になるように水を加え、クエン酸を対蛋白質当たり2重量%加え混和し、水酸化カルシウムをカルシウム重量が対蛋白質当たり1重量%になるように加え、カセイソーダで中和した。これを加熱殺菌(130 $^{\circ}$ 、15秒)して噴霧乾燥し、粉末状分離大豆蛋白を得た。

### 【0018】実施例2

実施例1で調製したカードに固形分10重量%の濃度になるように水を加え、クエン酸を対蛋白質当たり4重量%加え混和し、水酸化カルシウムをカルシウム重量が対蛋白質当たり2重量%になるように加え、カセイソーダで中和した。これを加熱殺菌(130℃,15秒)して噴霧乾燥し、粉末状分離大豆蛋白を得た。

## 【0019】実施例3

実施例1で調製したカードに10重量%の濃度になるように水を加え、クエン酸を対蛋白質当たり2重量%、水酸化カルシウムをカルシウム重量が対蛋白質当たり1重量%になるように2つを同時に加え、カセイソーダで中和した。これを加熱殺菌(130 $^{\circ}$ 、15秒)して噴霧乾燥し、粉末状分離大豆蛋白を得た。

#### 【0020】実施例4

実施例1で調製したカードに10重量%の濃度になるように水を加え、燐酸水素2Naを対蛋白質当たり2重量%、水酸化カルシウムをカルシウム重量が対蛋白質当たり1重量%になるように2つを同時に加え、カセイソーダで中和した。これを加熱殺菌(130°、15秒)し

て噴霧乾燥し、粉末状分離大豆蛋白を得た。

#### 【0021】実施例5

実施例1で調製したカードに10重量%の濃度になるように水を加え、燐酸水素2Naを対蛋白質当たり4重量%、水酸化カルシウムをカルシウム重量が対蛋白質当たり2重量%になるように2つを同時に加え、カセイソーダで中和した。これを加熱殺菌(130 $^{\circ}$ 、15秒)して噴霧乾燥し、粉末状分離大豆蛋白を得た。

#### 【0022】比較例1

実施例1で調製したカードに10重量%の濃度になるように水を加え、水酸化カルシウムをカルシウム重量が対蛋白質当たり1重量%になるように加え、カセイソーダで中和した。これを加熱殺菌(130℃, 15秒)して噴霧乾燥し、粉末状分離大豆蛋白を得た。

## 【0023】比較例2

実施例1で調製したカードに10重量%の濃度になるように水を加え、水酸化カルシウムをカルシウム重量が対 蛋白質当たり2重量%になるように加え、カセイソーダ で中和した。これを加熱殺菌(130℃, 15秒)したところ、強く凝集し、製造が不可能であった。

【0024】比較例3

実施例1で調製したカードに固形分10重量%の濃度になるように水を加え、酢酸を対蛋白質当たり2重量%加え混和し、水酸化カルシウムをカルシウム重量が対蛋白質当たり1重量%になるように加え、カセイソーダで中和した。これを加熱殺菌(130℃,15秒)して噴霧乾燥し、粉末状分離大豆蛋白を得た。

## 【0025】比較例4

実施例1で調製したカードに10重量%の濃度になるように水を加え、カセイソーダで中和した。これを加熱殺菌(130℃,15秒)して噴霧乾燥し、粉末状分離大豆蛋白を得た。

【0026】各種調製粉末状大豆蛋白の官能評価による 風味(5%溶液)とNSI(蛋白質の溶解指数)、乳化 エマルジョン平均粒子径(5%蛋白質溶液10部に大豆 油2部を加え、60℃でホモミキサーで強攪拌5分後、 溶液のエマルジョン径を光散乱分析して平均粒子径を求 めた。小さい程乳化能が高い)、ゲル(20%溶液を9 0度で20分加熱後、カードメーターで測定)値を以下 の表に示す。風味は10点満点で点数が多い方が風味が 良いとし、15人のパネラーの平均値とした。

	クエン酸等 添加方法	Ca量 対蛋白質	殺菌加熱凝集	N S I	乳化 粒子径	ゲル	風味
実施例 1	前添加	1 %	なし	9 0	8 μ π	7 0	6.8
実施例 2	前添加	2 %	なし	8 5	12 µ в	6.0	6. 5
実施例3	同時添加	1 %	なし	7.5	$1~2~\mu$ m	3 0	5. 5
実施例4	同時添加	1 %	なし	8 0	17μm	3 5	6.2
実施例 5	同時添加	2 %	なし	4 5	20 µ m	15	6. 1
比較例1	添加なし	1%	<b>や</b> あり	4 2	30μm	5	6.3
比較例2	添加なし	2 %	あり	製造で	きず。		
比較例3	前添加	1% 4	さやあり	48	28μm	1 0	5.6
比較例 4	添加なし	添加なし	なし	9 2	7 μπ	8 0	2. 5

上表で、NSIが高い方が、溶液を口に含んだときのザラツキや沈澱が少なく、飲料として用いる場合は利点がある。また、乳化能やゲル形成能は燐酸若しくは有機酸又はそれらの塩の前添加では、カルシウム無添加のものに比べて変わらないレベルの物が調製可能であった。また、同時添加のものでは、カルシウムを添加してない物にくらべてそれら機能性は若干低下しているが比較例1~3で認められた製造時の殺菌加熱後の凝集物の生成は認められなかった。また、カルシウムを加えることによる風味の良化はカルシウムを加えたもの全てに認められた。

## [0027]

【発明の効果】以上説明したとおり、本願発明によって、風味がよく且つ溶解性、ゲル物性、乳化性に優れた 2 価金属(Ca, Mg)イオンを含むミネラル調整大豆 蛋白の製造が可能となる。また、2 価金属(Ca, Mg)イオンを多く含む(2%~3%対蛋白質)場合でも、加熱殺菌による凝集物を生成しない。食品素材として機能性が高められた、或いは安定生産できる本品は、現代人の不足しがちなミネラル補給という観点からもさらに多くの食品への利用範囲拡大が期待される。

フロントページの続き

(72)発明者 大谷 泰生 大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油株 式会社阪南事業所内 (72)発明者 澤村 紀夫 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株 式会社阪南事業所内 F ターム(参考) 4B018 LE03 MD01 MD03 MD04 MD09 MD20 MD58 ME02 ME14